

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-064229

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

---

(51)Int.Cl. C08L 25/04  
C08L 69/00  
C08L101/00

---

(21)Application number : 2001-210988 (71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 11.07.2001 (72)Inventor : KIUCHI SHIGEO

IDE MASAYUKI

KANAMARU MINAKO

KONO YOICHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 2001177323 Priority date : 12.06.2001 Priority country : JP

---

## (54) FLAME RETARDER FOR THERMOPLASTIC RESIN AND FLAME- RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retarder for a thermoplastic resin of which the flame retardance can be improved without impairing physical properties that the thermoplastic resin has inherently and a flame-retardant thermoplastic resin.

SOLUTION: This flame retarder for a thermoplastic resin is composed of a metal salt of a sulfonic acid of a styrene-based polymer and the content of a metal sulfate is 5 mass % or below. The flame-retardant thermoplastic resin contains the above flame retarder. A desirable flame retarder for a polycarbonate resin is a metal salt of a sulfonic acid of a styrene-based polymer of which 15-45 mol % of the total monomer units is an aromatic monomer unit having a sulfonic acid group on the aromatic skeleton and the content of a metal sulfate is 5 mass % or below.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64229

(P2003-64229 A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int. C.I.

識別記号

C08L 25/04  
69/00  
101/00

F I

C08L 25/04  
69/00  
101/00

特許出願公開番号(参考)

4J002  
69/00  
101/00

(21) 出願番号 特願2001-210988 (P2001-210988)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

(22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(31) 優先権主張番号 特願2001-177323 (P2001-177323)

(72) 発明者 木内 勝茂夫 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ

(32) 優先日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

ン株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J.P.)

(72) 発明者 井出 雅之 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ

(54) 【発明の名称】熱可塑性樹脂用難燃性付与剤及び難燃性熱可塑性樹脂

ン株式会社内

(57) 【要約】

(74) 代理人 100112335 藤本 英介 (外2名)

【課題】 热可塑性樹脂が本来有する物性を損なうこと

最終頁に続く

なく、難燃性を向上させることのできる熱可塑性樹脂用

難燃性付与剤及び難燃性熱可塑性樹脂を提供する。

【解決手段】 スチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩

からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下で

あることを特徴とする熱可塑性樹脂用難燃性付与剤。ま

た、本発明の難燃性熱可塑性樹脂は、上記記載の難燃性

付与剤を含むことを特徴とする。ポリカーボネート樹脂

用難燃性付与剤としては、芳香族骨格にスルホン酸基を

有する芳香族モノマー単位が全モノマー単位に対して1.

5~4.5モル%のスチレン系ポリマーのスルホン酸金属

塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下の

ものを用いることが好ましい。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂用難燃性付与剤。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性付与剤を含むことを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂。

【請求項3】 芳香族骨格にスルホン酸基を有する芳香族モノマー単位が全モノマー単位に対して15~45モル%のスチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂用難燃性付与剤。

【請求項4】 請求項3記載の難燃性付与剤を含むことを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂が本来有する物性を損なうことなく、難燃性を向上させることができるものである。特に、ポリカーボネート樹脂に好適となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤及び難燃性熱可塑性樹脂に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、熱可塑性樹脂であるポリカーボネート樹脂は、透明性、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、電気・電子部品や製品、OA機器部品をはじめとする多岐の分野で使用されている。これらの電気・電子部品や製品、OA機器部品の分野では、高度な難燃性や耐衝撃性が要求されている。

【0003】 従来より、ポリカーボネート樹脂の難燃化の方法としては、例えば、ハロゲン系化合物、リン系化合物、無機化合物等の難燃剤を添加することが知られており、それにより、難燃化が達成されている。

【0004】 しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がクローズアップされ、さらに高度な難燃化技術の開発とともに、環境上の問題や物性の低下のない技術開発が強く望まれている。

【0005】 一方、ポリスチレンスルホン酸塩等の、芳香環にスルホン酸基が置換した芳香族ビニル系樹脂を添加した組成物が知られている。例えば、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとポリ塩化ビニルとの安定化樹脂の製法(特開平7-268028号公報)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムとポリオレフィンとの安定化樹脂の製法(特開平6-3312883、1-8090号公報)、ポリスチレンスルホン酸のアルカノールアミン塩を含有する感熱印刷紙(特開平2-136285号公報)、ポリスチレンスルホン酸塩を含有するアクリルエマルジョンからなる感熱記録材料(特開平2-69283号公報)、ポリスチレンスルホン酸塩、メチロール基含有ポリスチレンを含有する熱硬化性樹脂(特開平1-294729号公報)、ポリスチレンスルホン酸塩を含

10

20

30

40

50

2

有する感熱記録材料(特開平6-3312883、1-8090号公報)、ポリスチレンスルホン酸塩を含有する有機半導体用材料(特開平6-3215722号公報)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを含有する帯電防止性ポリエスチルフィルム(特開平6-141525号公報)、ポリスチレンスルホン酸塩を含有する感圧性コピー紙用マイクロカプセル(ドイツ特許3232811、3037309号公報)、ポリスチレン/ポリフェニレンオキサイド系アロイからなる耐熱性樹脂[Proceedings of the 6th Sony Research Forum p.552(1996)]、ポリスチレン/ポリフェニレンオキサイドにスルホン酸塩を導入したポリマーシステムの相溶性(Polymer, Vol. 33, No. 6, 1210(1992)]等が知られているが、これらは本発明とは基本的にその技術思想(構成等)が異なるものである。

【0006】 他方、特公昭57-43100号公報には、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを添加してポリカーボネート樹脂に難燃性を付与することが開示されており、また、特開平11-172063号公報には、ポリスチレンスルホン酸塩を熱可塑性樹脂の難燃剤とする旨が開示されている。しかしながら、これらの各公報に用いられているポリスチレンスルホン酸塩では、未だ樹脂物性を損なうことなく十分な難燃性が発揮されていないという点に課題があるものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、これを解消しようとするものであり、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、難燃性を向上させることができる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤及び難燃性熱可塑性樹脂を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記従来技術の課題について鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂用難燃性付与剤として、金属硫酸塩の含有量を特定の範囲としたスチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩が優れた難燃性を有することを見い出し、上記目的の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤及び難燃性熱可塑性樹脂が得られることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は次の(1)~(4)に存する。

(1) スチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下であることを特徴とする熱可塑性樹脂用難燃性付与剤。

(2) 上記(1)記載の難燃性付与剤を含むことを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂。

(3) 芳香族骨格にスルホン酸基を有する芳香族モノマー単位が全モノマー単位に対して15~45モル%のスチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂用難燃性付与剤。

(4) 上記(3)記載の難燃性付与剤を含むことを特徴とす

る難燃性ポリカーボネート樹脂。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤(以下、「本発明の難燃性付与剤」という)は、ステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量が5質量%以下(以下、単に「%」という)であることを特徴とするものであり、また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂は、上記構成の難燃性付与剤を含むことを特徴とするものである。

【0010】本発明の難燃性付与剤において、ステレン系ポリマーを構成する必須モノマー単位としては、ステレン骨格を有するものであり、例えば、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン等が挙げられ、これらは単独または併用することができる。本発明では、これらのモノマーを重合した後、常法によりスルホン化し、塩基性金属物質で中和することにより、本発明のステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩を得ることができる。用いることができる塩基性金属物質としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルミニウム、亜鉛等の金属水酸化物が挙げられ、好ましくは、製造の容易性の点からアルカリ金属水酸化物が望ましい。

【0011】また、本発明において、ステレン系ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン以外に、ステレン、又は $\alpha$ -メチルスチレンと他のモノマー単位を共重合させて得ることもできる。このような他のモノマー単位としては、例えば、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等の芳香族炭化水素モノマー、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、シクロペニタジエン等の共役ジエン類、ブテン、イソブチレン等のオレフィン類が挙げられる。これらの他のモノマーは、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

【0012】本発明では、これらのモノマーを重合することにより得られたポリマーを、無水硫酸、硫酸、発煙硫酸、無水硫酸とルイス塩基との錯体等によりスルホン化することにより、ステレン系ポリマーのスルホン化物を得ることができる。重合方法としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合を問わないが、好ましくは、本願と同一出願人による特開平3-52902号公報に記載のカチオン重合によるポリマーをスルホン化する製造方法が特に望ましく適用される。本発明のステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩は、ステレンスルホン酸又はその金属塩、または、 $\alpha$ -メチルスルホン酸又はその金属塩の重合、又はこれらと、他のモノマー単位を共重合させることによっても製造することができる。上記他のモノマー単位としては、例えば、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等の芳香族炭化水素モノマー、ビニルトルエンスルホン

酸又はその塩、ビニルナフタレンスルホン酸又はその塩等の芳香族スルホン酸モノマー、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、シクロペンタジエン等の共役ジエン類、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、シクロペニタジエン等の共役ジエンのスルホン化物またはその塩、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸又はこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、及びこれらの酸とアルコール、ポリエチレングリコール、イセチオン酸等の水酸基含有化合物とのエステル類が挙げられる。これらの他のモノマーは、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。この製造方法の場合、好ましくは、ステレンスルホン酸又はその金属塩の重合物、または、ステレンスルホン酸又はその金属塩と上記の他のモノマーとの共重合物であって、ステレンスルホン酸又はその金属塩を10モル%~99モル%含むものが望ましい。

【0013】次いで、得られたステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩は、そのものが、水に溶ける場合には、水溶液(或いは含水溶媒溶液)の状態で冷却により金属硫酸塩を晶析させ、沈殿或いは濾過などによって金属硫酸塩を除去して精製される。この際のステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩の水溶液濃度は、5~40%、好ましくは、30~35%で、冷却温度は1.5℃以上にしたものと10℃~マイナス10℃、好ましくは、5℃~マイナス5℃まで冷却する。その際の冷却速度は、1.5℃から0℃までは5時間以上(3℃/hr以下)を行い、0℃以下で1時間以上保持することが好ましい。この場合、晶析促進剤として種晶を添加しても良い。種晶としては、市販の金属硫酸塩(Na塩、K塩など)が用いられるが特に制限されるものではない。また得られた精製物は、必要に応じてイオン交換樹脂等で後処理しても良い。また、ステレン単位に対する全スルホン酸基導入率が低く難水溶性であるステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩の場合は、水による液液抽出を行うことで硫酸金属塩分を除去して精製することができる。

【0014】精製された本発明の難燃性付与剤中の残存金属硫酸塩分の含有量は、5%以下とすることが必要であり、好ましくは、0.01~5%、更に好ましくは、0.01~3%とすることが望ましい。この金属硫酸塩の含有量が5%を越えると、本発明の効果を達成することができず、特に、ポリカーボネート樹脂の場合には、本発明に係わる難燃性付与剤を練り込んだ樹脂の黄変が激しく、実用に供し得ないものとなる。本発明では、金属硫酸塩の含有量を5%以下(0~5%)とするものであるが、0.01%未満に迄精製するためには、多大な労費を要し、経済性に欠けることとなる点から、0.01~5%とすることが望ましい。

【0015】また、本発明のポリマーの重量平均分子量

は、400～500,000、好ましくは、1,000～2,000,000とすることが望ましい。この重量平均分子量が400未満では、得られるポリマーの難燃性付与効果が不十分であり、樹脂混練性が劣ることとなる。

一方、重量平均分子量が500,000を越える場合には、薬剤を添加した熱可塑性樹脂の物性が満足されず、樹脂混練性に劣ることとなる。更に、本発明のポリマーのスルホン酸基導入率は、更なる本発明の向上の点から、芳香族骨格にスルホン酸基を有する芳香族モノマー単位が全モノマー単位に対して10～110モル%が好ましく、更に好ましくは、15～100モル%となるようになることが望ましい。

【0016】特に、熱可塑性樹脂としてポリカーボネート樹脂を用い、ステレン系ポリマーにおいて、芳香族骨格にスルホン酸基を有する芳香族モノマー単位が全モノマー単位に対して15～45モル%のステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩を難燃性付与剤として用いた難燃性ポリカーボネート樹脂の場合は、更に黄変もなく、かつ、ポリカーボネートの本来有する透明性をも充分に維持することができ、しかも、優れた難燃性を發揮せしめることができるものとなる。

【0017】本発明のステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩の添加量は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、0.01～3質量部が好ましく、特に好ましくは、0.02～2質量部である。この添加量が0.01質量部未満の場合は、十分な難燃性が得られにくく、また、3質量部を越えると、樹脂物性が低下しやすくなる。

【0018】本発明において適用できる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート系、ポリフェニレンエーテル系、ポリステレン系、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリフェニレンスルフィド系等が挙げられる。好ましくは、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリフェニレンエーテル系であるが、特に好ましくは、ポリカーボネート系である。

【0019】このように構成される本発明の熱可塑性樹脂用難燃性付与剤は、ステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩からなり、かつ、金属硫酸塩の含有量を5%以下、好ましくは、0.01～5%としたものであり、この難燃性付与剤により、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、難燃性を更に向上させることができるものとなる。

【0020】なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂は、上記構成の難燃性付与剤に加えて、ドリッピング抑制のため、ドリッピング防止剤を適宜含むことができる。用いることができるドリッピング防止剤としては、例えば、シリコーン化合物、フィブリル形成型の含フッ素ポリマーが挙げられる。フィブリル形成型の含フッ素ポリマーとしては、熱可塑性樹脂中でフィブリル状構造を形成するものがよく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、

テトラフルオロエチレン系共重合体(例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等)、米国特許第4379910号公報に記載されているような部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。また、シリコーン化合物としては、例えば、シリコーンオイル、(ポリ)オルガノシロキサン類、例えば、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンやこれらを重合して得られるポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、共重合体を挙げることができ、これらを混合して用いることもできる。また、これらの化合物は液状物、パウダーのいずれであってもよい。これらのドッリング防止剤の添加量は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、0.01～5質量部が好ましく、特に好ましくは、0.02～3質量部が望ましい。このドッリング防止剤の添加量が0.01質量部未満の場合は、燃焼時のドリッピング防止効果に劣る場合があり、また、5質量部を越えると、造粒が困難となることから、生産上支障をきたす場合がある。

【0021】なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂には、必要に応じて、本発明の効果が損なわれない範囲で、例えば、無機質充填剤をはじめとする各種の添加剤、その他の合成樹脂、エラストマーなどを配合することができる。用いることができる無機質充填剤は、樹脂組成物の機械強度や耐久性の向上または增量を目的として配合されるものであり、例えば、ガラス繊維、ガラスピーブ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ、シリカ、アスベスト、タルク、クレー、マイカ、石英粉などが挙げられる。また、前記各種添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、亜磷酸エステル系、磷酸エステル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコーンオイル、ポリエチレンワックスなどの内部滑剤、常用の難燃化剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤などが挙げられる。その他の合成樹脂としては、例えば、ポリエステル(ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなど)、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン、アクリロニトリル・ステレン(A S)樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン(A B S)樹脂、ポリメチルメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、エラストマーとしては、例えば、イソブチレン-イソブレンゴム、ステレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、コアシェル型のエラストマーであるMBS、MASなどが挙げられる。

【0022】本発明の難燃性熱可塑性樹脂は、上述の金

属硫酸塩の含有量を0.01～5%としたステレン系ポリマーのスルホン酸金属塩（難燃性付与剤）と、熱可塑性樹脂と、必要に応じて用いられる各種添加成分を配合し、混練することによって調製することができる。また、本発明の難燃性付与剤と各種添加剤を高濃度で熱可塑性樹脂に配合してマスターバッチを調製し、これを希釈して用いることも可能である。上記配合、混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多軸スクリュー押出機、などを用いる方法により行うことができる。特に、熱可塑性樹脂としてポリカーボネート樹脂を用いた難燃性ポリカーボネート樹脂の場合は、黄変もなく、かつ、ポリカーボネートの本来有する透明性をも充分に維持し、優れた難燃性を備えたものとなる。このようにして得られる本発明の難燃性熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、優れた難燃性を備えたものとなり、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形などを適用して家庭分野の成形品をはじめとして、各種成形品を製造するに供することができる。

#### 【0023】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0024】〔製造例1～7及び比較製造例1～4〕下記方法により本発明の範囲内（製造例）又は本発明の範囲外（比較製造例）となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤（ポリマー）を製造した。なお、（1）ポリマーの重量平均分子量及び（2）ステレン単位に対するスルホン酸基導入率は、下記方法により測定した。

#### 【0025】（1）ポリマーの重量平均分子量の測定方法

標準物質として標準ポリスチレンスルホン酸ナトリウムを用い、分離カラムとして東ソー（株）製T.S.K.-G3000SWとG4000SW（7.5mm ID×30cm）を使用し、紫外線検出器（測定波長238nm）を用いてGPC法により求めた。

#### （2）ステレン単位に対するスルホン酸基導入率の測定方法

元素分析計（カルロエルバ社製EA-1108型）により測定した炭素原子と硫黄原子の比から芳香環1ユニット当たりのスルホン酸基導入率を計算した（該水溶性ポリマー中に硫酸塩を含む場合は、イオンクロマトグラフィーでその量を定量し、その硫黄原子量を元素分析計で得た硫黄原子量より差し引いた。）。

【0026】（製造例1）重量平均分子量5,000のポリスチレン（特開平3-52902号公報の実施例1記載のポリマー）100質量部を1,2-ジクロロエタ

10

20

30

50

ン400質量部に溶解し、さらにアセトフェノン1.0質量部を添加して原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤であるSO<sub>3</sub>と共に連続的に供給して、45℃でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液24g/分、SO<sub>3</sub> 3.61g/分、ポリスチレン中のステレン単位に対するSO<sub>3</sub>のモル比は1.07、また、反応器はジャケット付きで容量400mlのものを使用した。得られたスルホン化物を10%水酸化カリウム水溶液で中和後、分離・濃縮したポリスチレンスルホン酸カリウム34%水溶液を冷却して硫酸カリウムを晶析・濾過除去して精製した。その際、15℃から0℃まで7時間（2.1℃/hr）かけて冷却し、0℃で2時間保持して晶析させた。さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸カリウム（ポリマーA）の重量平均分子量は10,000、ステレン単位に対するスルホン酸基導入率は98モル%、残存硫酸カリウム分は1.8%であった。

【0027】（製造例2）1,2-ジクロロエタン540質量部に、安息香酸1.80質量部を溶解した溶液を氷浴で冷却し、これに無水硫酸6.5質量部を滴下して安息香酸-無水硫酸錯体を調製した。この錯体溶液を、重量平均分子量5,000のポリスチレン（特開平3-52902号公報の実施例1記載のポリマー）240質量部を1,2-ジクロロエタン1000質量部に溶解した溶液中に滴下して反応させた。この反応液を氷浴で冷却しながら1時間攪拌し、さらに温度を60℃に上げて1時間攪拌して反応を終えた。この反応液を水で抽出し、その水相をエーテルで数回洗浄した後、水酸化カリウム水溶液で中和後、製造例1と同様に冷却して硫酸カリウムを晶析・濾過除去して精製した。さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸カリウム（ポリマーB）の重量平均分子量は5,500、ステレン単位に対するスルホン酸基導入率は30モル%、残存硫酸カリウム分は1.0%であった。

【0028】（製造例3）1,2-ジクロロエタン（四塩化スズに対して、5.1倍モルの水を含む）100質量部に、無水四塩化スズ0.15質量部を加えた後、還流下攪拌した。このものに、ステレン100質量部を5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに3時間還流下攪拌を行った。得られたポリスチレンの重量平均分子量は5,000であった。得られたポリスチレン溶液に、さらに、1,2-ジクロロエタン200質量部を加え原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤であるSO<sub>3</sub>と共に連続的に供給して、45℃でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液24g/分、SO<sub>3</sub> 4.05g/分、ポリスチレン中のステレン単位に対

する  $\text{SO}_3$  のモル比は 1. 15、また、反応器はジャケット付きで容量 400 ml のものを使用した。得られたスルホン化物を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で中和後、分離・濃縮した。製造例 1 と同様に冷却して硫酸ナトリウムを晶析・濾過除去して精製した。さらに、乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマー C）の重量平均分子量は、13,700、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 105 モル%、残存硫酸ナトリウム分は 3.5% であった。

【0029】（製造例 4）1,2-ジクロロエタン 200 質量部に 1,4-ジオキサン 25.4 質量部を溶解した溶液を氷浴で冷却し、これに無水硫酸 4.6 質量部を滴下してジオキサン-無水硫酸錯体を調製した。この錯体溶液を、重量平均分子量 9,400 のポリスチレン（特開平 3-52902 号公報の実施例 8 記載のポリマー）24.0 質量部を 1,2-ジクロロエタン 1000 質量部に溶解した溶液中に添加して反応させた。この反応液を氷浴で冷却しながら 1 時間攪拌し、さらに温度を 60°C に上げて 1 時間攪拌した後、少量の水を加えてクエンチした。得られた反応液に、水酸化ナトリウム水溶液を加え、ホモジナイザーで攪拌しながら中和した後、遠心分離で水相と溶媒相（1,2-ジクロロエタン相）とに分離し、溶媒相に水を加えて 2 回抽出操作を行った。その後溶媒相を乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマー D）の重量平均分子量は、11,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 20 モル%、残存硫酸ナトリウム分は 0.03% であった。

【0030】（製造例 5）1,2-ジクロロエタン 100 質量部に過酸化ベンゾイル 2 質量部を加え、還流下攪拌しながらスチレンモノマー 100 質量部を加え、10 時間還流下攪拌を行った。得られたポリスチレンの重量平均分子量は 37,000 であった。また、1,2-ジクロロエタン 400 質量部に 1,4-ジオキサン 84.7 質量部を溶解した溶液を氷浴で冷却し、これに無水硫酸 76.9 質量部を滴下してジオキサン-無水硫酸錯体を調製した。この錯体溶液を、得られたポリスチレン 100 質量部を 1,2-ジクロロエタン 400 質量部に溶解した溶液中に攪拌しながら添加した。氷浴で冷却しながら 1 時間攪拌し、さらに温度を 60°C に上げて 1 時間攪拌した。この反応液に水を加えて抽出し、水酸化ナトリウム水溶液で中和後、製造例 1 と同様に冷却して硫酸ナトリウムを晶析・濾過除去して精製した。さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマー E）の重量平均分子量は 74,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 82 モル%、残存硫酸ナトリウム分は 3.1% であった。

【0031】（製造例 6）スチレンスルホン酸ナトリウム

ム 100 質量部を精製水 400 質量部に溶解させて、窒素置換した後、過硫酸カリウム 1.6 質量部と過硫酸アンモニウム 3.0 質量部を加えて、50°C で 6 時間攪拌して重合した。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液をイオン交換樹脂（アンバーライト MB 1；オルガノ社製）で精製した。その後、水酸化ナトリウムで中和し、更に、乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム（ポリマー F）の重量平均分子量は 50,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 100 モル%、残存硫酸ナトリウム分は 0.02% であった。

【0032】（製造例 7）重量平均分子量 5,000 のポリスチレン（公開特許 H 3-52902 の実施例 1 記載のポリマー）100 質量部を 1,2-ジクロロエタン 400 質量部に溶解し、さらにアセトフェノン 1.0 質量部を添加して原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤である  $\text{SO}_3$  とともに連続的に供給して、45°C でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液 24 g/分、 $\text{SO}_3$  3.61 g/分、ポリスチレン中のスチレン単位に対する  $\text{SO}_3$  のモル比は 0.98、また、反応器はジャケット付きで容量 400 ml のものを使用した。得られたスルホン化物を水 500 質量部に加えて攪拌した後、静置して 1,2-ジクロロエタンを分離した。得られたポリスチレンスルホン酸水溶液を陰イオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト IRA 96 S B）を用いて脱硫酸し、水酸化カリウム水溶液で中和後、濃縮し、さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸カリウム（ポリマー G）の重量平均分子量は 10,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 95 モル%、残存硫酸カリウム分は 0.01% であった。

【0033】（比較製造例 1）重量平均分子量 5,000 のポリスチレン（特開平 3-52902 号公報の実施例 1 記載のポリマー）100 質量部を 1,2-ジクロロエタン 400 質量部に溶解し、さらにアセトフェノン 1.0 質量部を添加して原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤である  $\text{SO}_3$  と共に連続的に供給して、45°C でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液 24 g/分、 $\text{SO}_3$  3.61 g/分、ポリスチレン中のスチレン単位に対する  $\text{SO}_3$  のモル比は 1.07、また、反応器はジャケット付きで容量 400 ml のものを使用した。得られたスルホン化物を 10% 水酸化カリウム水溶液で中和後、分離・濃縮し、さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸カリウム（ポリマー H）の重量平均分子量は、10,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は 98 モル%、残存硫酸カリウム

分は7.2%であった。

【0034】(比較製造例2) 1,2-ジクロロエタン5.40質量部に安息香酸1.80質量部を溶解した溶液を氷浴で冷却し、これに無水硫酸6.5質量部を滴下して安息香酸-無水硫酸錯体を調製した。この錯体溶液を、重量平均分子量5,000のポリスチレン(特開平3-52902号公報の実施例1記載のポリマー)2.40質量部を1,2-ジクロロエタン1.000質量部に溶解した溶液中に滴下して反応させた。この反応液を氷浴で冷却しながら1時間攪拌し、さらに温度を6.0℃に上げて1時間攪拌して反応を終えた。この反応液を水で抽出し、その水相をエーテルで数回洗浄した後、水酸化カリウム水溶液で中和後、乾燥してポリスチレンスルホン酸カリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸カリウム(ポリマーI)の重量平均分子量は、5,500、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は30モル%、残存硫酸カリウム分は5.4%であった。

【0035】(比較製造例3) 1,2-ジクロロエタン(四塩化スズに対して、5.1倍モルの水を含む)1.00質量部に、無水四塩化スズ0.15質量部を加えた後、還流下攪拌した。このものに、スチレン1.00質量部を5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに3時間還流下攪拌を行った。得られたポリスチレンの重量平均分子量は5,000であった。得られたポリスチレン溶液に、さらに、1,2-ジクロロエタン2.00質量部を加え原料溶液を調製した。この原料溶液をタービン型攪拌機付きのスルホン化反応器にスルホン化剤であるSO<sub>3</sub>と共に連続的に供給して、45℃でスルホン化反応を行った。この場合、供給速度は、原料溶液2.4g/分、SO<sub>3</sub> 0.05g/分、ポリスチレン中のスチレン単位に対するSO<sub>3</sub>のモル比は1.15、また、反応器はジャケット付きで容量4.00m<sup>3</sup>のものを使用した。得られたスルホン化物を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和後、分離・濃縮し、さらに乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム(ポリマーJ)の重量平均分子量は、13,700、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は105モル%、残存硫酸ナトリウム分は10.5%であった。

【0036】(比較製造例4) 1,2-ジクロロエタン1.00質量部に過酸化ベンゾイル2質量部を加え、還流下攪拌しながらスチレンモノマー1.00質量部を加え、10時間還流下攪拌を行った。得られたポリスチレンの重量平均分子量は37,000であった。また、1,2-ジクロロエタン4.00質量部に1,4-ジオキサン8.4.7質量部を溶解した溶液を氷浴で冷却し、これに無水硫酸7.6.9質量部を滴下してジオキサン-無水硫酸錯体を調製した。この錯体溶液を、得られたポリスチレン1.00質量部を1,2-ジクロロエタン4.00質量部に溶解した溶液中に攪拌しながら添加した。氷浴で冷却 50

しながら1時間攪拌し、さらに温度を6.0℃に上げて1時間攪拌した。この反応液に水を加えて抽出し、水酸化ナトリウム水溶液で中和後、乾燥してポリスチレンスルホン酸ナトリウムの粉末を得た。得られたポリスチレンスルホン酸ナトリウム(ポリマーK)の重量平均分子量は74,000、スチレン単位に対するスルホン酸基導入率は82モル%、残存硫酸ナトリウム分は13.0%であった。

【0037】[実施例1~9及び比較例1~6]以上の10 製造例1~7及び比較製造例1~4で得られたスチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩〔ポリマーA~K(ポリマーGを除く)〕を、下記に示すドリッピング防止剤と共に市販のポリカーボネート樹脂；ユーピロンS3000(三菱エンジニアプラスチック社製)に下記表2及び3に示す量を配合して、押し出し機に供給し、300℃で混練し、ペレット化した。得られたペレットを120℃で4時間乾燥後、射出成形機を用いて成形温度300℃で射出成形して所定の形状の試験片を得た。また、市販のポリカーボネート樹脂；ユーピロンS3000(三菱エンジニアプラスチック社製)に、製造例7で得られたポリスチレンスルホン酸カリウム(ポリマーG)と、下記に示すドリッピング剤について、下記表2に示す量の10倍量を配合して、押し出し機に供給し、300℃で混練し、ペレット化してポリマーG及びドリッピング剤のマスターbatchを作製した。得られたマスターbatchペレット1.00質量部を120℃で4時間乾燥後、市販のポリカーボネート樹脂(ユーピロンS3000)9.00質量部を混合して、射出成形機を用いて成形温度300℃で射出成形して所定の形状の試験片を得た。これらの試験片を用いて下記方法により、難燃性、外観、耐熱性及び耐光性を評価した。これらの結果を下記表2及び表3に示す。

- 【0038】[使用した(下記表2及び3に示す\*1~\*6の)ドリッピング防止剤]
- ①(\*1)：フィブリル成型の含フッ素ポリマー(ポリテトラフルオロエチレン、三井・デュポンフロロケミカル社製の「テフロン(登録商標)6-J」)
  - ②(\*2)：シリコーン化合物(メチルフェニル系の液状シリコーンオリゴマー、信越化学工業社製「X-40-9243」)
  - ③(\*3)：シリコーン化合物(メチルフェニル系の液状シリコーンオリゴマー、信越化学工業社製「X-40-9244」)
  - ④(\*4)：メチルフェニル系の固形シリコーンレジン(信越化学工業社製「X-40-9805」)
  - ⑤(\*5)：エポキシ基含有のシリコーンパウダー(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製「DC4-7051」)
  - ⑥(\*6)：ポリエーテル変性シリコーン(GE東芝シリコーン社製「TSF4452」)

**[0039]** [難燃性試験方法] 射出成形機を用いて、難燃性評価用の試験片 ( $1.25 \times 1.3 \times 1.6$  mm および  $1.25 \times 1.3 \times 3.2$  mm) を成型し、該試験片各々 5 本を温度  $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度 50% の恒温室の中で 48 時間放置し、アンダーライター・ラボラトリーズが定めている UL 94 試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼性試験）に準拠して難燃性評価を行った。なお、残炎時

難燃性評価クラス	V-0	V-1	V-2
各試験片の各々の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5 試験片の各 2 回の合計の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

上記表中に示す残炎時間とは、着火源を遠ざけた後の、試験片が有炎燃焼を続ける時間の長さであり、ドリップによる綿の着火とは、試験片の下端から約 300 mm 下にある樹脂用の綿が、試験片からの滴下（ドリップ）物によって着火されるかどうかによって決定される。

**[0041]** [外観の評価方法] 試験片 ( $7.5 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$  樹脂板) の外観を目視により下記評価基準により評価した。

評価基準：○：透明性良好、無色

◎：透明性良好、無色

○：若干白濁あり、無色

△：白濁あり、僅かに黄色

×：白濁あり、黄色又は透明性良好であるが黄色

**[0042]** [耐熱性の評価方法] 試験片 ( $7.5 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$  樹脂板) を  $140^{\circ}\text{C}$  で 500 時間保存した後の樹脂板の濁りの度合いを、目視により保存前と比較し、下記評価基準により評価した。

評価基準：○：透明性良好、無色

◎：透明性良好、無色

○：若干白濁あり、無色

△：白濁あり、僅かに黄色

×：白濁あり、黄色又は透明性良好であるが黄色

間の試験については、各 2 回行った。上記 UL 94 とは、鉛直に保持した所定の大きさの試験片にバーナーの炎を 1.0 秒間接炎した後の残炎時間やドリップ性から難燃性を評価する方法であり下記表 1 に示す V-0、V-1、V-2 のクラスに分けられる。

#### [0040]

【表 1】

○：変化のないもの  
 △：やや劣化の見られるもの  
 ×：劣化のみられるもの

**[0043]** [耐光性の評価方法] 試験片 ( $7.5 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$  樹脂板) にキセノンランプを 300 時間照射した後の黄変の変化度合を、目視により照射前と比較し、下記評価基準により評価した。

評価基準：○：変化のないもの  
 ◎：やや黄変したものの

△：黄変したものの

×

**[0044]** [耐候性の評価方法] 試験片 ( $7.5 \text{ mm} \times 7.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$  樹脂板) を  $140^{\circ}\text{C}$  で 500 時間保存した後の樹脂板の濁りの度合いを、目視により保存前と比較し、下記評価基準により評価した。

評価基準：○：透明性良好、無色

◎：透明性良好、無色

○：若干白濁あり、無色

△：白濁あり、僅かに黄色

×

(単位:質量部)

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7	実験例8	実験例9
ドリッピング 防止剤	ポリカーボネート樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリデトラフルオロエチレン*1	0.3							
	メチルフェニル系の液状シリコーンオリゴマー*2		2.0						
	メチルフェニル系の液状シリコーンオリゴマー*3			2.0					
	メチルフェニル系の固形シリコーンレジン*4			2.0					
	エボキシ基含有のシリコンバウダー*5				2.0		2.0	2.0	2.0
	ポリエーテル液性シリコーン*6					2.0			
成形 スルホン 酸金属塩	製造例1 (ポリマー-A)	0.1				0.2			
	製造例2 (ポリマー-B)		0.1						
	製造例3 (ポリマー-C)			0.15	0.1				
	製造例4 (ポリマー-D)				0.1				
	製造例5 (ポリマー-E)						0.1		
	製造例6 (ポリマー-F)							0.1	
	製造例7 (ポリマー-G)								0.1
燃焼性 UL94	厚み 3.7mm	V-0 (27)	V-0 (45)	V-0 (25)	V-0 (30)	V-0 (22)	V-0 (38)	V-0 (26)	V-0 (38)
	厚み 1.6mm	V-0 (35)	V-1 (62)	V-0 (38)	V-0 (40)	V-0 (30)	V-1 (55)	V-0 (33)	V-0 (28)
	外観	○	○	○~△	○	○	○~△	○	○
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○

表中の燃焼性の評価結果で、( )の値は5試験片の各2回の合計の燃焼時間(着火後の燃焼時間)の合計(秒)を示す。

## 【004.5】

【表3】

		(配合単位:質量部)					
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
組成物	ポリカーボネート樹脂	100	100	100	100	100	100
	ポリテトラフルオロエチレン *1	0.9					
	メチルフェニル系の液状シリコーン オリゴマ *2		2.0				
	メチルフェニル系の固形シリコーン レジン *3			2.0			
	エポキシ基含有の シリコーンパウダー *5				2.0		2.0
	ポリエーテル変性 シリコーン *6					2.0	
成形条件	比較製造例1 (ポリマー-H)	0.1				0.2	
	比較製造例2 (ポリマー-I)		0.1				
	比較製造例3 (ポリマー-J)			0.15	0.1		
	比較製造例4 (ポリマー-K)						0.1
難燃性 UL94	厚み 3.2mm	V-0 (25)	V-0 (41)	V-0 (27)	V-0 (33)	V-0 (34)	V-0 (30)
	厚み 1.6mm	V-0 (33)	V-1 (59)	V-0 (39)	V-0 (29)	V-1 (62)	V-0 (35)
外観		×	×	×	×	×	×
耐熱性		×	△~×	×	×	×	×
耐光性		△	○	×	△	△	×

表中の難燃性の評価結果で、( )の値は5試験片の各2回の合計の残炎時間(着火後の燃焼時間)の合計(秒)を示す。

【0046】上記表2及び3の結果から明らかなるように、本発明範囲となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を用いた実施例1～9の熱可塑性樹脂(ポリカーボネート樹脂)は、本発明範囲外となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を用いた比較例1～6の熱可塑性樹脂(ポリカーボネート樹脂)に較べて、難燃性、外観、耐熱性及び耐光性に優れたものとなることが判明した。

【0047】〔実施例10～12及び比較例7〕上記製造例1～3及び比較製造例1で得られたスチレン系ポリマーのスルホン酸金属塩を、市販のポリカーボネート樹脂；ユーピロンS3000(三菱エンジニアプラスチック社製)に下記表4に示す量を配合して、押し出し機に供給し、300°Cで混練し、ペレット化した。得られたペレットを120°Cで4時間乾燥後、射出成形機を用い

30

40

て成形温度300°Cで射出成形して所定の形状の試験片を得た。これらの試験片について、難燃性、外観、耐熱性及び耐光性を評価した。難燃性の試験方法は、下記の限界酸素指数を用いた。他の試験方法は、前記と同様である。これらの結果を下記表4に示す。

【0048】(限界酸素指数の測定方法) JIS K 7201-2:1999に準拠(試験条件:126mm×13mm×3mmの試験片使用)して測定した。なお、限界酸素指数とは、上記試験条件下において、被験材料が燃焼を維持するのに必要な最低酸素濃度を空気中の容量%で示した値である。この値が大きいほど、その材料の難燃性が高いことを示す。

【0049】

【表4】

(配合単位:質量部)

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例7
組成 スルホン酸金属塩	ポリカーボネート樹脂	100	100	100	100
	製造例1 (ポリマーA)	0.1			
	製造例2 (ポリマーB)		0.1		
	製造例3 (ポリマーC)			0.15	
	比較製造例1 (ポリマーH)				0.1
難燃性:限界酸素指数		36	35	35	35
外観		○	◎	○~△	×
耐熱性		○	○	○	×
耐光性		○	○	○	△

【0050】上記表4の結果から明らかなように、本発明範囲となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を用いた実施例10～12の熱可塑性樹脂(ポリカーボネート樹脂)は、本発明範囲外となる熱可塑性樹脂用難燃性付与剤を用いた比較例7の熱可塑性樹脂(ポリカーボネート樹脂)に較べて、難燃性、外観、耐熱性及び耐光性に優れたものとなることが判明した。

#### 【0051】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、良好な難燃性を与えると同時に、樹脂との混練性も良好となる熱可塑性樹脂

20

用難燃性付与剤が提供される。請求項2記載の発明によれば、熱可塑性樹脂本来の物性を損なうことなく、良好な難燃性を与えると同時に、難燃性付与剤を練り込んだ樹脂の黄変等の劣化性も生じることがない難燃性熱可塑性樹脂が提供される。請求項3及び4に記載の発明によれば、ポリカーボネート樹脂本来の物性を損なうことなく、良好な難燃性を与えると同時に、樹脂との混練性も良好となり、ポリカーボネートの本来有する透明性をも充分に維持し、優れた難燃性を備えたポリカーボネート樹脂用難燃性付与剤及び難燃性ポリカーボネート樹脂が提供される。

---

#### フロントページの続き

(72) 発明者 金丸 美奈子

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ  
ン株式会社内

(72) 発明者 河野 洋一郎

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオ  
ン株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB00X BC01W BC02X BC03W  
BC05W BC08W BC09W BD00X  
BG03X CF00X CG00X CH07X  
CL00X CN01X FD13W